2017,36(3):566-573

汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 等. 冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3): 566-573. WANG Yan-ru, HOU Jie-fa, GUO Jian-hua, et al. Effects of freeze-thaw cycles on ammonium-nitrogen adsorption of yak dung biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3): 566-573.

冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响

汪艳如1,2,侯杰发1,2,郭建华2,黄兵1,罗专溪2*,陈 樑1

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500; 2.中国科学院城市环境研究所 城市环境与健康重点实验室,福建 厦门 361021)

摘 要:为了解冻融循环(模拟物理老化过程)对不同热解温度下的牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响,通过吸附实验,考查牦牛粪生物炭老化前后对氨氮的吸附特性,并采用元素分析、扫描电镜、FTIR、BET-N₂等方法分析牦牛粪生物炭的组成及表面结构特性,探讨冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响机理。结果表明,牦牛粪生物炭老化前后对氨氮的吸附动力学模型符合准二级动力学,吸附等温模型较符合 Freundlich 模型。不同热解温度的牦牛粪生物炭对氨氮的吸附作用存在显著性差异,冻融循环作用对热解温度较高的牦牛粪生物炭影响较显著(Co<20 mg·L⁻¹),氨氮初始浓度为 5 mg·L⁻¹时,老化后的生物炭 PBC450 和 PBC600(热解温度分别为 450 ℃和 600 ℃)的吸附量比老化前分别显著提高 13.1%、12.4%,去除效率分别为 62.6%、55%。PBC450 和 PBC600 的阳离子交换量和比表面积比老化前显著增加,阳离子交换量分别增加 9.1%和 75.7%,pH 值、Zeta 电位显著降低,其中阳离子交换量和比表面积是影响牦牛粪生物炭吸附氨氮的主要因素。

关键词:生物炭;冻融循环;氨氮;等温吸附;动力学吸附

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)03-0566-08 doi:10.11654/jaes.2016-0994

Effects of freeze-thaw cycles on ammonium-nitrogen adsorption of yak dung biochar

WANG Yan-ru^{1,2}, HOU Jie-fa^{1,2}, GUO Jian-hua², HUANG Bing¹, LUO Zhuan-xi^{2*}, CHEN Liang¹

(1.The Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2.Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to understand the effects of freeze-thaw cycles on ammonium-nitrogen(AN) adsorption of yak dung biochar, adsorption batch experiments were conducted to investigate AN adsorption process of different yak dung biochars at different pyrolysis temperature and its freeze-thaw cycles counterparts. Then their physicochemical properties were characterized using elemental analysis, scanning electron microscopy, FTIR spectra, and BET-N₂ surface area(SSA) to explore the adsorption mechanism of AN by freeze-thaw cycles biochars. Results showed that the AN adsorption kinetics of yak dung biochars fitted the pseudo-second-order model, and AN adsorption isotherms were fitted the Freundlich model. There were significant differences in AN adsorption onto yak dung biochars at different pyrolysis temperature. More effective roles were observed to be played on AN adsorption by yak dung biochars at higher pyrolysis temperature by freeze-thaw cycle ($C0<20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Ammonium adsorption onto of PBC450 and PBC600(biochars with freeze-thaw cycles at 450 °C and 600 °C, respectively) were remarkably increased 13.1%, 12.4%, and the AN removal rate were reached 62.6% and 55% ($C0=5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). After freeze-thaw cycles, the cation exchange capacity(CEC) and SSA of PBC450 and PBC600 remarkably increased, the CEC increased 9.1% and 75.7%, while the pH and Zeta potential remarkably decreased. Herein, the CEC and SSA were the main influenced factors in the AN adsorption.

Keywords: biochar; freeze-thaw cycles; ammonium; isotherm adsorption; kinetics adsorption

* 通信作者:罗专溪 E-mail:zxluo@iue.ac.cn

03); The National Natural Science Foundation of China(41261079)

收稿日期:2016-08-01

作者简介:汪艳如(1991—),女,硕士研究生,主要从事水土保持研究。E-mail:yrwang227@163.com

基金项目:国家科技支撑计划(2011BAC09B04-03);国家自然科学基金地区科学基金项目(41261079)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2011BAC09B04-

氮是植物生长的重要养分之一,但过量的氮输出 会导致生态环境的恶化。氨氮是最常见的氮污染物之 一^[1]。氨氮排入河流、湖泊等水体中会导致水体富营养 化,引起水体中溶解氧浓度急剧减少,对水生生物及 环境造成严重破坏^[2]。减少氨氮输出,去除水体中的氨 氮,对于保障水环境质量至关重要。

生物炭(Biochar)是指在完全或部分缺氧的条件 下,由农作物秸秆、木质材料、禽畜粪便等有机材料经 热解(一般温度低于 700 ℃)炭化所产生的一类高度 芳香化的难溶性固态物质^[3]。生物炭是一种新型吸附 剂,对氨氮有较好的吸附作用^[14-6]。但生物炭在应用过 程中会出现老化,老化可能使生物炭颗粒表面形成负 电荷,使阳离子交换量增加,表面酸性增强^[7-9],影响生 物炭的使用效果。有研究表明生物炭应用于修复酸性 土壤时,新鲜炭能够有效降低土壤的酸性,但随着生 物炭老化,其酸性增强,修复效果降低^[10]。不同生物炭 的老化对其理化性质的影响不同^[11]。生物炭吸附氨氮 的应用中,生物炭老化后自身性质的变化如何影响其 对氨氮的吸附还不甚清晰,不利于生物炭的长期应 用。因此,研究老化作用对生物炭吸附氨氮的影响有 着重要的实际意义。

高原地区的牦牛粪长期在草原上大量堆积,对 环境造成污染的同时,亦造成资源的浪费,牦牛粪资 源化利用的问题亟待解决^[12]。另外,近年来农业上化 肥的过量使用也加重了土壤中氮的流失,生活用水 的随意排放等,均可能引起高原湖泊的富营养化。本 文选取牦牛粪为原料制备生物炭,采用冻融循环这 一简单易行、绿色环保的物理老化方式,通过氨氮的 吸附试验,建立等温吸附模型和动力学吸附模型,研 究冻融循环对生物炭吸附氨氮的影响,并分析生物 炭老化前后表面形态特征、官能团及理化性质的变 化,探讨老化的生物炭吸附氨氮的潜在作用机理,旨 在为生物炭去除土壤/水体氨氮的长期应用提供科学 依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备及其冻融循环

本实验以牦牛粪为生物炭的制备原料,牦牛粪采 自云南省迪庆藏族自治州香格里拉县角茸大草原。制 备方法:牦牛粪经风干,破碎至 2~3 cm,装入不锈钢 铁盒,放入可编程气氛保护箱式炉(SXQF-12-10,杭 州蓝天仪器有限公司),在通入氮气保护的情况下,以 5℃·min⁻¹的速率升温,热解温度分别为 300、450、 600 ℃, 慢速热解 3 h, 所得生物炭分别记为 BC300、 BC450、BC600。随炉自然冷却至室温后取出, 研钵研磨, 过 100 目筛, 贮存。

称取 BC300、BC450、BC600 生物炭各 50 g,加入 超纯水(Milli–Q A10,Milli–pore 公司) 200 mL(W:V= 1:4)和 1%的 20 g·L⁻¹ 的叠氮化钠灭菌,混匀。温度范 围:35 ℃(16 h),-20 ℃(8 h),循环冷冻-解冻 30 次, 在此期间保持样品的水分含量恒定。老化后的生物炭 分别记为 PBC300、PBC450、PBC600。

1.2 生物炭对氨氮的吸附

等温吸附实验:准确称取 0.200 0 g(电子分析天 平,AUY220,日本)生物炭样品于 50 mL 离心管中,加入不同浓度的 NH₄Cl 溶液(5.0、10.0、20.0、50.0、80.0、100.0、150.0、200.0、300.0 mg·L⁻¹)20 mL,混合均匀,置于恒温振荡摇床(ZHWY-221B,ZHCHENG),温度 25 ℃,转速 150 r·min⁻¹振荡 24 h。取出后静置 30 min,过 0.45 μm 滤膜,测定溶液中 NHi的浓度。

吸附动力学实验:准确称取生物炭 0.200 0 g 于 50 mL 离心管中,取 20 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液加入离心管中,混合均匀,置于恒温振荡摇床,温 度 25 ℃,转速 150 r·min⁻¹ 振荡,于 1、2、8、15、20、40、 80、150、240、720 min 取样,过 0.45 μm 滤膜,测定溶 液中 NHi的浓度。溶液中 NHi浓度测定采用连续流动 注射分析仪(LACHAT QC8500)。

所有实验均设置3个平行。

1.3 生物炭的表征

生物炭中 C、H、N、O 的含量采用元素分析仪 (VARIO MAX,德国)测定。用场发射扫描电子显微镜 (S-4800,日本)及全自动快速比表面积及中孔/微孔 分析仪(ASAP2020,德国)表征生物炭表面形态特征。 用傅里叶变换红外光谱仪(is10,美国)测定生物炭的 红外谱图。pH 值采用 pH 计(FIVE Easy, METTLER TOLEDO)测定,生物炭:水为 1:20(*W*:*V*)^[13]。Zeta 电位 采用 Zeta 电位及纳米/微米粒度分析仪(ZetaPALS,英 国)测定。

1.4 阳离子交换量(CEC)的测定

称取生物炭 1.00 g 于 50 mL 离心管中,加入 1 mol·L⁻¹ NaOAc 溶液 8.25 mL。振荡(200 r·min⁻¹,25 ℃) 5 min,离心(3500 r·min⁻¹,25 ℃) 10 min,弃去上清 液。重复 NaOAc 提取 4 次,保证阳离子完全被 Na⁺取 代。然后以同样的方法用乙醇洗涤样品 3 次,最后一 次尽量除尽洗涤液。向上述样品中加入 1 mol·L⁻¹ NH₄OAc(pH 7) 8.25 mL,振荡 5 min,离心,取上清液 过 0.45 μm 滤膜,然后倒入 25 mL 容量瓶。以同样的 方法用 1 mol·L⁻¹ NH4OAc 交换洗涤 2 次。收集的上清 液最后用 NH4OAc 溶液稀释到刻度,用电感耦合等离 子体发射光谱仪(ICP-OES,Optima 7000DV)测定溶 液中 Na⁺浓度,计算生物炭的 CEC^[14]。

1.5 数据分析

1.5.1 生物炭对氨氮的吸附量及吸附效率

生物炭对氨氮的吸附容量及去除效率计算方法 如下:

$$Q_{e} = \frac{(C_{0} - C_{e})V}{1000 \times m}$$
(1)

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$
 (2)

式中: Q_e 为生物炭对氨氮的吸附量,mg·g⁻¹;V为溶液的体积,mL;m为生物炭的质量,g; C_0 和 C_e 分别为溶液中氨氮的初始浓度和平衡浓度,mg·L⁻¹; η 为生物炭的去除效率,%。

1.5.2 吸附等温线模型

分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附试验 数据进行拟合,拟合方程为(3)和(4)。

Langmuir 方程:
$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L G_e}$$
 (3)

Freundlich 方程:
$$Q_e = K_F C_e^{\overline{n}}$$
 (4)

式中: Q_m 为理论最大吸附量,mg·g⁻¹; K_L 为 Langmuir 等温方程常数,L·mg⁻¹; K_F 和 n均为 Freundlich 等温 方程常数,L·mg⁻¹。

分离因子 $R_{L}(也称平衡参数)可以判断吸附材料$ $是否能有效吸附污染物,0 < <math>R_{L}$ <1 为有利吸附; R_{L} >1 为 不利吸附; R_{L} =1 为线性吸附; R_{L} =0 为不可逆吸附^[15]。采 用下式计算:

$$R_{\rm L} = \frac{1}{1 + K_{\rm L} C_0} \tag{5}$$

1.5.3 吸附动力学模型

分别用准一级和准二级动力学模型对动力学数 据进行拟合,拟合方程为(6)和(7)。

准一级动力学模型:
$$Q_i = Q_e(1 - e^{-\kappa_i t})$$
 (6)

准二级动力学模型:
$$Q_t = \frac{Q_c^2 k_2 t}{1 + Q_c k_2 t}$$
 (7)

式中: Q_i 为t时刻氨氮的吸附量,mg·g⁻¹;t为吸附时间,min; k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级动力学模型的速度常数。

1.5.4 生物炭 CEC

$$\operatorname{CEC}(\operatorname{cmol} \cdot \operatorname{kg}^{-1}) = \frac{\rho V}{23 \times m} \times 100 \times 10^{-3}$$
(8)

式中: ρ 为标准曲线上待测液中的钠离子的质量浓度, μ g·mL⁻¹;V 为测定时定容的体积,mL;23 为钠的摩尔质量,g·mol⁻¹。

1.6 数据处理与统计

实验数据采用 Origin 8.5 拟合作图, SPSS 17.0 进行统计分析,并应用 Duncan 多重比较进行差异显著性分析,显著性水平为 0.05。

2 结果与讨论

2.1 生物炭对氨氮的吸附等温曲线

Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果如图 1、表 1 所示。拟合度 R^2 (Freundlich)> R^2 (Langmuir)>0.959, 可见, 牦牛粪生物炭老化前后对氨氮的吸附以多分 子层不均匀吸附模式为主, 同时也存在着单分子层 吸附。根据方程(5)计算生物炭吸附氨氮的平衡参数 R_L 均小于 1(0.406~0.985),说明生物炭对氨氮的 吸附为有利吸附, 而且随着初始浓度的增加平衡参数减小, 说明提高初始浓度有利于生物炭对氨氮的 吸附¹¹⁶。

统计分析发现,不同氨氮初始浓度下,BC300和 PBC300对氨氮的吸附量不存在显著差异(P>0.05)。 氨氮初始浓度为 5 mg·L⁻¹时,PBC450和 PBC600的 吸附量比老化前分别显著提高了 13.1%、12.4%(P< 0.05),去除效率分别为 62.6%、55%;氨氮初始浓度为 10 mg·L⁻¹时,PBC600的吸附量比老化前显著提高 9.8%,去除效率为 53.3%;氨氮初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 时,三种生物炭老化前后对氨氮的吸附量没有显著性 差异。可见,随着氨氮初始浓度的增加(Co<20 mg·L⁻¹),常 规炭和老化炭对氨氮的吸附量显著性差异减小,且热 解温度越低的生物炭显著性差异越小;当氨氮初始浓 度大于 20 mg·L⁻¹时,老化炭对氨氮的吸附量显著低于 常规炭。

2.2 生物炭对氨氮的吸附动力学

牦牛粪生物炭对氨氮的吸附在短时间内就能达

表 1 Freundlich、Langmuir 拟合参数

Table 1 Isotherm constants	for NH ⁺ ₄	adsorption	onto bio	ocha
----------------------------	----------------------------------	------------	----------	------

生物炭 -	Freundlich 参数			Langmuir 参数			
	$K_{ m F}$	R^2	$Q_{\rm m}$	$K_{\rm L}$	R^2	$R_{\scriptscriptstyle m L}$	
BC300	0.136	0.993	29.07	0.004 8	0.980	0.474~0.982	
PBC300	0.120	0.993	30.98	0.004 0	0.983	0.516~0.985	
BC450	0.317	0.978	31.41	0.005 9	0.989	0.423 ~0.982	
PBC450	0.188	0.996	33.29	0.004 7	0.990	0.477~0.985	
BC600	0.196	0.994	26.58	0.006 3	0.966	0.406~0.976	
PBC600	0.143	0.995	28.21	0.005 0	0.959	0.461~0.981	





Figure 1 Adsorption isotherms for $\mathrm{NH}^{\scriptscriptstyle +}_4$ onto biochars

到平衡,达到平衡后吸附量有微小的变动,具有"迅速 吸附,缓慢稳定"的特征(图 2)。经过准一级动力学和 准二级动力学模型拟合,生物炭对氨氮的吸附更符合 准二级动力学模型(表 2),拟合度在 0.984~0.997 之 间,且根据准二级动力学公式计算的生物炭平衡吸附 量与实验所得最大平衡吸附量相近(*Q*=0.696~0.876 mg·g⁻¹)。这表明生物炭对氨氮的吸附行为以化学吸附 为主。

吸附动力学表明不同热解温度的生物炭对氨氮 的吸附作用有显著性差异(P<0.05),热解温度升高, 生物炭对氨氮的吸附作用先增强后减弱,即 BC300 对 氨氮的吸附量显著高于 BC600,显著低于BC450。有研 究认为随着热解温度的升高,生物炭对NH;的吸附作 用减弱,与生物炭的 CEC 减小有关^[17];也有研究认为 热解温度对生物炭吸附 NHt没有影响,而与热解材料 有关^[18]。PBC300 和 PBC450 对氨氮的吸附没有显著性

表 2	2 动	力学	模型	拟	合	参	数
-----	-----	----	----	---	---	---	---

Table 2 Adsorption kinetic parameters for $\rm NH_4^{\scriptscriptstyle +}$ onto biochars

生物炭 —	准一级动	力学参数	准二级动	力学参数
	Q_{e}	R^2	$Q_{ m e}$	R^2
BC300	0.774	0.988	0.780	0.991
PBC300	0.785	0.982	0.796	0.990
BC450	0.808	0.988	0.811	0.989
PBC450	0.855	0.983	0.876	0.996
BC600	0.691	0.983	0.696	0.984
PBC600	0.750	0.995	0.755	0.997



Figure 2 Adsorption kinetics and modeling for NH⁴ onto biochars

差异(P>0.05),但 PBC450 显著高于 PBC600(P< 0.05)。PBC300、PBC450、PBC600 的平衡吸附量比老化 前分别增加 2.04%、8.04%、8.58%,说明随着生物炭热解 温度升高,冻融循环对生物炭吸附氨氮的影响越显著。 2.3 冻融循环对生物炭吸附氨氮的潜在影响机制

2.3.1 表面形态特征

如图 3a、图 3b、图 3c 所示,随着热解温度的升高,生物炭的粗糙、分层程度越明显,且孔隙结构增加,这是由于生物质在热解过程中,随着有机质分解、消耗,在结构上留下了很多孔,使得生物炭整体疏松 多孔。生物质各组分的热解所需温度不同,导致生物炭表面孔隙结构各异且排列不规则,热解温度越高, 损失的组分越多,表面就越粗糙^[19]。由 SEM 图可见, 老化后生物炭表面孔隙结构变化不明显。比表面积分 析结果(表3)显示,随着热解温度的升高,生物炭的 微孔体积和微孔比表面积增加显著,比表面积也迅速 增加,牦牛粪生物炭孔径属于中孔范围(2.0~50 nm)。 BC300 表面孔隙较少,冻融循环对其表面形态特征影 响不显著。PBC450 和 PBC600 的比表面积、微孔体 积、微孔比表面积均比老化前显著增加,因而能为 NH;提供更多的接触位点。

2.3.2 结构特征

图 4 为各生物炭的红外谱图,据该图分析:3200~3550 cm⁻¹ 附近的吸收峰表示存在酚羟基或者醇羟

2017年3月



(d) PBC300

(e) PBC450 图 3 不同生物炭的扫面电镜图 Figure 3 SEM of different biochars

表 3 生物炭的孔隙结构和比表面积参数

Table 3 Pore structure, specific surface area parameters of the biochar

生物炭	BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹	点吸附总孔体积/cm³·g ⁻¹	t-Plot 微孔比表面积/m ² ·g ⁻¹	t-Plot 微孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径/nm
BC300	2.558	0.007 97	—	—	12.460
PBC300	2.435	0.007 03	—	—	11.556
BC450	6.276	0.013 6	0.293	0.000 003	8.666
PBC450	7.609	0.015 3	0.436	0.000 049	8.051
BC600	12.788	0.022 3	4.437	0.001 96	6.919
PBC600	42.822	0.044 9	19.175	0.008 66	4.194

基,其中酚羟基属于酸性官能团;2940 cm⁻¹和2860.7 cm⁻¹ 处出现烷烃的 C-H 伸缩振动;2347 cm⁻¹ 处的吸 收峰, 推测存在 P-H、C=C、C=N 的伸缩振动:1610~ 1550 cm⁻¹(强峰)和 1420~1300 cm⁻¹(中强峰)代表 COO-, 生物炭的羧基官能团是影响其吸附氨氮的关 键性因素^[20];1085 cm⁻¹处均存在一个明显的吸收峰, 代表生物炭的芳香性结构;794.8 cm⁻¹和 680.8 cm⁻¹ 附近存在连续波峰, 推测为芳香族化合物 C-H 键面 外弯曲振动产生。

由图 4 可知,热解温度对生物炭官能团的种类和 数量有较大的影响。生物炭老化前后红外图谱峰的位 置基本一致,但部分峰强度发生了变化。BC300 和 BC450的表面官能团种类和数量差别较小,热解温度 升高,BC450的芳香性增强。当热解温度为600℃时, 生物炭的羟基官能团减少, 烷烃的 C-H 伸缩振动也 减弱,羧基官能团也减少,不利于生物炭对氨氮的吸





附。冻融循环使得 PBC300 的羧基官能团增加,酸性 官能团的增加有利于生物炭对氨氮的吸附,而PBC450 和 PBC600 的官能团变化情况在 FTIR 图上显示不明 显,说明高温热解的生物炭稳定性较好,不易被氧化。

572

2.3.3 理化性质

本研究发现热解温度升高时,生物炭的 C、H、O、 N 元素含量减少,pH 值、比表面积增加,Zeta 电位降 低(表4),与前人研究结果一致^[21]。牛粪中含有较多有 机物及大量灰分,热解温度升高,生物质的热解和有 机质的挥发导致生物炭的 C、N 含量降低^[22]。生物炭的 元素含量在老化前后没有发生显著的变化,说明生物 炭是一种稳定性较好的吸附剂。

CEC 是决定生物炭吸附氨氮的重要因素^[22]。本研 究中生物炭的 CEC 范围为 7.53~13.23 cmol·kg⁻¹,且热 解温度升高,CEC 降低。冻融循环作用使得 PBC300、 PBC450、PBC600 的 CEC 比老化前分别增加了 0.4%、 9.1%和 75.7%,可以看出,热解温度越高的生物炭老化 后 CEC 增加越显著。PBC600 的 CEC 显著增加,与其 比表面积增大了 2.3 倍有关,比表面积的增大使得生 物炭表面的官能团暴露,从而导致 CEC 增加。CEC 的 增加是老化炭对氨氮吸附作用增强的重要原因之一。

冻融循环作用对生物炭的 pH 值和 Zeta 电位影 响较大。PBC300 的 pH 值、Zeta 电位比老化前分别降 低了 7.4%、21.6%;PBC450 的 pH 值不变,Zeta 电位降 低了 17.6%;PBC600 的 pH 值、Zeta 分别降低了 6.9%、18.3%。冻融循环后,生物炭的 pH 值降低表示 生物炭酸性增强,表面的酸性官能团增加^[23],与前人研 究结果^[7-10]一致。Zeta 电位降低表示生物炭粒子之间的 静电斥力减弱,生物炭表面酸性官能团增加或者静电 斥力减弱均能够增强生物炭对氨氮的吸附作用^[8]。

3 结论

(1)冻融循环前后牦牛粪生物炭对氨氮的吸附均 以多分子层不均匀吸附的化学吸附为主。

(2)冻融循环对牦牛粪生物炭的表面官能团、元 素含量影响不显著,但能够对牦牛粪生物炭的 Zeta 电位、pH 值、CEC 和比表面积产生不同程度的影响。 牦牛粪生物炭的比表面积和 CEC 是影响其吸附氨氮 的主要因素,且热解温度越高的牦牛粪生物炭,老化 后比表面积和 CEC 增加越显著。

(3)不同热解温度的牦牛粪生物炭对氨氮的吸附 作用存在显著性差异,BC300 对氨氮的吸附量显著高 于 BC600,显著低于 BC450。随着氨氮初始浓度的增 加(*C*₀<20 mg·L⁻¹),常规炭和老化炭对氨氮的吸附量 显著性差异减弱,且热解温度越低的生物炭显著性差 异越小;当氨氮的初始浓度大于 20 mg·L⁻¹时,老化炭 对氨氮的吸附量显著低于常规炭。

(4)利用牦牛粪生物炭吸附低浓度氨氮具有良好 的应用前景。

参考文献:

- Jellali S, Wahab M A, Anane M, et al. Biosorption characteristics of ammonium from aqueous solutions onto *Posidonia oceanica*(L.) fibers[J]. *Desalination*, 2011, 270(1/2/3):40–49.
- [2] Rozic M, Cerjan-Stefanovic S, Kurajica S, et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites[J]. Water Research, 2000, 34(14):3675–3681.
- [3] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science, technology and implementation[M]. New York: Routledge, 2015:1–2.
- [4] Zhang H, Voroney R P, Price G W. Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2015, 83: 19–28.
- [5] 杨 放,李心清,王 兵,等. 热解材料对生物炭理化性质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9):1822–1828. YANG Fang, LI Xin-qing, WANG Bing, et al. Effects of different feedstocks on physicochemical characteristics of pyrolyzed biochars[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(9):1822–1828.
- [6] Reverchon F, Flicker R C, Yang H, et al. Changes in δ¹⁵N in a soil-plant system under different biochar feedstocks and application rates[J]. *Biol*ogy and Fertility of Soils, 2014, 50(2):275–283.
- [7] Shi K S, Xie Y, Qiu Y P, Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides
 [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 114:102–108.
- [8] Liu Z Y, Demisie W, Zhang M K. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications [J]. *Environmental Pollution*,

表 4 生物炭的物理化学性质

Table 4	Phy	vsicoel	hemical	charact	teristie	c of	biochars
rante i	1 11		nonnoar	unaraci	CIIGUI	$- \mathbf{or}$	Dioonars

			2				
生物炭	N/%	H/%	C/%	O/%	$CEC/cmol \cdot kg^{-1}$	$_{\rm pH}$	Zeta/mV
BC300	3.30	4.28	44.31	19.08	11.88±0.58	8.61±0.01	-37.3±1.1
PBC300	3.35	4.52	44.68	20.46	11.92±0.78	7.97±0.03	-29.2±0.67
BC450	2.62	3.13	37.90	16.45	9.12±0.59	9.13±0.02	-33.8±0.4
PBC450	2.63	2.98	38.25	16.46	9.95±0.77	9.14±0.03	-27.9±1.4
BC600	1.99	1.67	36.51	13.37	7.53±0.32	10.11±0.01	-32.0±0.7
PBC600	2.09	1.75	37.34	13.54	13.23±0.19	9.41±0.01	-26.2±1.4

农业环境科学学报 第36卷第3期

2017 年 3 月 汪艳如,等:冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响

2013, 179:146-152.

- [9] Ghaffar A, Ghosh S, Li F, et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206:502–509.
- [10] Zhao R D, Coles N, Kong Z, et al. Effects of aged and fresh biochars on soil acidity under different incubation conditions[J]. Soil and Tillage Research, 2015, 146:133–138.
- [11] Heitkötter J, Marschner B. Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production[J]. *Geoderma*, 2015, 245-246; 56-64.
- [12] 李 阳. 生物炭输入对纳帕海青稞生长与土壤微生物生态学特征的影响[D]. 昆明:昆明理工大学, 2015:2-3.
 LI Yang. Effects of biochar input on highland barley growth and edaphon's synecological characteristics within the Napa Lake basin[D].
 Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2015:2-3.
- [13] Jassal R S, Johnson M S, Molodovskaya M, et al. Nitrogen enrichment potential of biochar in relation to pyrolysis temperature and feedstock quality[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 152:140–144.
- [14] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京:中国农业出版社, 2000: 170-172.

BAO Shi-dan. Soil Agro-chemistrical analysis[M]. 3rd edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000:170–172.

- [15] Zhao Y F, Zhang B, Zhang X, et al. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3):658–664.
- [16] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, 36(5):1678-1685.

MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, et al. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5):1678–1685.

- [17] Paramashivam D, Clough T J, Dickinson N M, et al. Effect of pine waste and pine biochar on nitrogen mobility in biosolids[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 45(1): 360–367.
- [18] Clough T, Condron L, Kammann C, et al. A review of biochar and soil nitrogen dynamics[J]. Agronomy, 2013, 3(2):275–293.
- [19] Janus A, Pelfrene A, Heymans S, et al. Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on *Miscanthus* biochars[J]. *J Environ Manage*, 2015, 162:275–289.
- [20] Wang Z H, Guo H Y, Shen F, et al. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum (La) – involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH^{*}₄), nitrate(NO³₅), and phosphate(PO³⁻₄)[J]. *Chemosphere*, 2015, 119:646–653.
- [21] Wang X B, Zhou W, Liang G Q, et al. Characteristics of maize biochar with different pyrolysis temperatures and its effects on organic carbon, nitrogen and enzymatic activities after addition to fluvo-aquic soil[J]. *The Science of the Total Environment*, 2015, 538:137–144.
- [22] Wang T, Camps M, Hedley M, et al. Chemical and bioassay characterisation of nitrogen availability in biochar produced from dairy manure and biosolids[J]. Organic Geochemistry, 2012, 51:45–54.
- [23] Anyika C, Abdul M Z, Ibrahim Z, et al. The impact of biochars on sorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: A review[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(5):3314–3341.